

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-12725
(P2003-12725A)

(43)公開日 平成15年1月15日(2003.1.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 F 20/28		C 0 8 F 20/28	4 F 0 7 1
B 3 2 B 15/08	1 0 2	B 3 2 B 15/08	1 0 2 Z 4 F 1 0 0
27/30		27/30	A 4 J 1 0 0
C 0 8 J 5/18	C E Y	C 0 8 J 5/18	C E Y 5 E 0 8 2
H 0 1 B 3/44		H 0 1 B 3/44	A 5 G 3 0 5
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-198514(P2001-198514)

(22)出願日 平成13年6月29日(2001.6.29)

(71)出願人 000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(72)発明者 桑名 康弘
千葉県千葉市緑区椎名崎町972-5
(72)発明者 出村 智
千葉県佐倉市染井野5-47-1
(72)発明者 高橋 勝治
千葉県佐倉市染井野5-21-2
(74)代理人 100088764
弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子材料及び該材料からなるフィルム

(57)【要約】

【課題】 成形性に優れ、かつ、優れた高誘電率を示す有機高分子材料からなる電子材料、および該電子材料からなるフィルム又はシート、基板、積層板を提供すること。

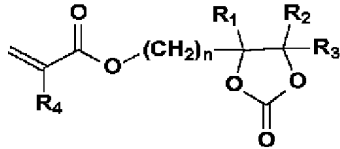
【解決手段】 2-オキソ-1,3-ジオキサラン-4-イル基を有する(メタ)アクリレート重合体からなる優れた誘電率及び絶縁特性に優れる電子材料。並びに該電子材料からなるフィルム、該電子材料からなるフィルム2枚以上を積層してなる積層板、該電子材料からなるフィルムの片面又は両面に金属箔を有する基板、及び該電子材料を組み込んでなるコンデンサ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2-オキソ-1, 3-ジオキサラン-4-イル基を有する(メタ)アクリレートの重合体からなる電子材料。

【請求項2】 2-オキソ-1, 3-ジオキサラン-4-イル基を有する(メタ)アクリレートが一般式(1)

【化1】



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表し、また、 R_4 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。 n は1～6の整数である。)で表される(メタ)アクリレートである請求項1に記載の電子材料。

【請求項3】 30℃における誘電率が6.0～8.0である請求項1～3のいずれか一項に記載の電子材料。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載の電子材料からなるフィルム。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか一項に記載の電子材料からなるフィルム2枚以上を積層してなる積層板。

【請求項6】 請求項1～3のいずれか一項に記載の電子材料からなるフィルムの片面又は両面に金属箔を有する基板。

【請求項7】 請求項1～3のいずれか一項に記載の電子材料を組み込んでなるコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高誘電率の電子材料および、更に詳しくは、高誘電率を必要とするフィルム、基板、積層板等の電子部品に用いられる電子材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の軽量化が要求されている。電子機器は、ICやコンデンサなどの電子部品(素子)が実装された回路基板等から構成され、電子機器内に使用される電子素子、回路基板、特にコンデンサの誘電体等の電子部品にも軽量化が要求されている。一般に有機高分子材料は、成形性、軽量化の点で優れているため無機成分を用いずに6以上の高誘電率を呈する有機高分子材料からなる電子材料が望まれている。

【0003】上記用途に用いられる場合は、成形後の材料の電気容量が重要な特性となるが、電気容量は、材料の誘電率に比例し、厚みに反比例する関係上、軽量・薄膜化するためには、有機高分子材料においては高誘電率であることが必要となる。通常、有機高分子材料の誘電

率は2～4、多くは2.5～3.5であるため、上記用途に用いることが困難であるが、誘電率が6以上になると、同一形態で一般的な有機高分子材料の2倍以上の電気容量を得ることができるので、上記用途としての使用に対してより軽量化や薄膜化が可能となる。

【0004】高誘電率の有機高分子材料としては、シアニ化ビニリデン系のものが特開昭63-193903号公報に提示されているが、製法が煩雑で製造コストが大きく実用的ではなかった。

10 【0005】一方、特開平5-70731号公報、特開平5-78551号公報には、2-オキソ-1, 3-ジオキサラン-4-イル基を有する(メタ)アクリレートを含む重合性組成物の重合体が記述されているが、これらの用途は塗料用樹脂、接着剤、シーリング剤又は注型樹脂に関するものであり、電子材料として用いられる旨やその高誘電率に関しては一切触れられていない。

【0006】

20 【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、成形性に優れ、コーティング特性に優れた有機高分子材料からなり、フィルム又はシート、基板、積層板、コンデンサの誘電体等の電子部品に有用な優れた高誘電率及び絶縁特性を呈する電子材料を提供することにある。

【0007】

30 【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究した結果、特定の分子構造を有する重合体すなわち、2-オキソ-1, 3-ジオキサラン-4-イル基を有する(メタ)アクリレートの重合体が高誘電率でかつ絶縁特性に優れ、電子材料として有用であることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は2-オキソ-1, 3-ジオキサラン-4-イル基を有する(メタ)アクリレートを重合して得られる重合体からなる電子材料を提供するものである。

【0009】また、本発明は、上記電子材料からなるフィルム、該フィルム2枚以上を積層してなる積層板、及び該フィルムの片面又は両面に金属箔を有する基板を提供するものである。

【0010】

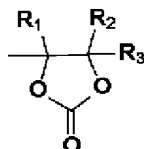
40 【発明の実施の形態】本発明の2-オキソ-1, 3-ジオキサラン-4-イル基を有する(メタ)アクリレートを重合させて得られる重合体からなる電子材料は、優れた高誘電率及び絶縁特性を呈する。このため、該重合体を電子材料、特に高誘電率及び絶縁特性が要求される電子材料として用いることができる。本発明の電子材料は、例えば30℃、10KHzで測定した場合に、6.0以上、好ましくは6.0～8.0の範囲の高誘電率を示す。さらに、例えば30℃、10μmの厚さにおいて測定した場合に、 6.0×10^{14} 以上、好ましくは $6.0 \times 10^{14} \sim 8.0 \times 10^{14}$ [Ω・m]の範囲

の優れた体積抵抗を示す。

【0011】本発明の電子材料は2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イル基を有する(メタ)アクリレートを重ねさせた重合体からなるが、重合体の単量体にあたる2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イル基を有する(メタ)アクリレートはさらに、一分子中に一般式(2)

【0012】

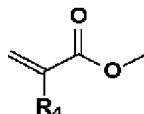
【化2】



【0013】(ただし、式中のR₁、R₂及びR₃は、互いに同一であっても異なってもよい、水素原子または炭素数が1～4であるアルキル基を表すものとする。)で示される構造と一般式(3)

【0014】

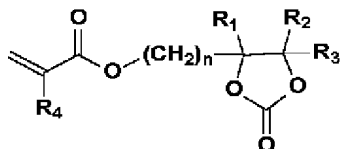
【化3】



【0015】(ただし、R₄は水素原子、またはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基を表す。)で示される構造を有することが好ましく、例えば、一般式(1)

【0016】

【化4】



【0017】(ただし、式中のR₁、R₂及びR₃は、各々互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、またはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基を表すものとし、また、R₄は水素原子、またはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基等の炭素数が1～4なるアルキル基を表すものとする。nは1～6なる整数である。)で示される(メタ)アクリレートが好ましい。

【0018】具体的には、(2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、

(5-メチル-2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、(2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イル)エチル(メタ)アクリレート、(2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イル)プロピル(メタ)アクリレート、(2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イル)ブチル(メタ)アクリレート、(2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イル)メチルクロトネートなどが挙げられる。

【0019】本発明の重合体を得るに際し、上記の単量体は上述した2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イル基を有する(メタ)アクリレートのうち1種類のみを用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。従って、本発明に用いる重合体は、上記単量体を1種類のみ重合した単独重合体であってもよく、2種類以上を重合した重合体、所謂、共重合体であってもよい。共重合体は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体等のいずれであってもよい。

【0020】本発明において、上記重合体を得るためには、公知慣用のラジカル重合法を用いることができる。重合の際に使用する重合開始剤として、例えば、過酸化化合物であるケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート、過酸化ベンゾイル等、アゾ化合物である2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチルロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル等が挙げられる。

【0021】これらの使用量は特に限定されるものではないが、通常、質量換算で単量体100部に対して0.1～5部、好ましくは、0.1～1部の範囲で選定すれば良い。使用量が必要以上に多いと、重合体の分子量が低下したり、あるいは未反応不純物として残存し、電気特性に悪影響を及ぼす傾向にある。

【0022】また、このような調整法において各単量体を重合させる条件としては、適時重合系を不活性ガス、例えば、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等で置換ないし雰囲気下、あるいは脱気条件下で重合させることが好ましい。重合させる温度としては、使用する重合開始剤の種類により異なるが、30～120℃の範囲が好ましい。また、重合に要する時間は、5～48時間程度が望ましい。

【0023】また、前記ラジカル重合法としては、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等の公知慣用のラジカル重合

法により行うことができる。

【0024】この様にして得られた重合体の分子量は、特に限定されないが電子材料として用いるに十分な機械的強度と加工性を得るためには適切な分子量のものが好ましい。分子量は慣用的にインヘレント粘度値で評価されるが、本発明の重合体のN、N-ジメチルホルムアミド中で決定したインヘレント粘度値は0.5～2.0 dL/g、好ましくは0.7～1.5 dL/gである。

【0025】上記において得られる重合体は、溶剤に可溶であるので、コーティング特性に非常に優れ、フィルムや薄膜にすることが容易である。その場合において使用される溶剤は、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、2-メチルピロリドン、等のアミド系溶剤、或いはアセトニトリル等の溶剤又はそれらの混合溶剤である。また、本発明に用いる重合体は、上述した各性質に加え、さらに主鎖に強い水素結合性のアミド部位をもたないため低吸水性でもある長所を有する。

【0026】このように本発明に用いる重合体は上述した各特性を有するため、例えば基板、積層板、電子素子、電子部品用のフィルム、例えばコンデンサの誘電体用のフィルム等、各種の電子材料として有用である。

【0027】フィルムの製造方法としては、上記重合体をN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、2-メチルピロリドン、等のアミド系溶剤、またはアセトニトリル等の溶剤又はそれらの混合溶剤に溶解させ、該溶液を塗布乾燥させるが、塗布法は公知の方法を用いることができる。例えば、ドクターブレードコート法、スピンコート法、ディップコート法、又はスクリーン印刷コート法等により行うことができる。

【0028】上述した製造方法によりいずれの厚みのフィルムをも得ることができるが、通常1～500 μmの厚みのフィルムを製造することができる。但し、薄膜、フィルム及びシートとの区別は一般的に明確ではないため、本発明においては統一してフィルムと称する。

【0029】また、本発明の電子材料は、該材料からなるフィルムの片面または両面に金属箔を有する基板、および該材料からなるフィルム2枚以上積層してなる積層板として使用することもできる。

【0030】本発明の電子材料からなるフィルムは、金、銅、アルミ等の金属箔を積層、成形して両面又は片面金属箔張りの基板とすることができる。また、本発明のフィルムは複数枚積層して積層板として用いることができる。これらの積層板の成形条件としてはプラテン等に、当該フィルム2枚以上をはさみ、例えば100～250℃、好ましくは120～180℃の温度で圧着させる方法が挙げられる。この時の圧力は特に限定されないが、1～40 MPaの範囲を例示できる。真空下でこなうと空隙の発生率を低下できることが多い。

【0031】積層体として用いる場合、例えば、本発明

のフィルムとプリント配線基板等を積層成形し、接着させることも可能である。該フィルムに金、銅、アルミ等の金属箔を積層、成形して両面又は片面金属箔張りの積層板とすることも容易で、得られた積層板は、さらにプリント配線基板と積層成形されてよく、多層配線基板の製造にも有用である。

【0032】さらに本発明の電子材料からなるフィルムを用いて、例えばガラス、アラミドまたはポリエステルなどのクロスや不織布など基材や、シリカやマイカなどの充填材を含んだ形でリジッドプリント配線基板及びそのプリプレグとして好ましく用いることができ、またフレキシブルプリント配線基板として好ましく用いることができる。

【0033】さらに、本発明の電子材料は基板以外にも、ビルドアップの層間絶縁材用の融着フィルム、コート材、樹脂付き銅箔にも好適に用いることができる。

【0034】本発明の電子材料をコンデンサ用の誘電体として用いる場合、通常はフィルムコンデンサの形態が挙げられ、単独、もしくは、無機フィラーを添加させる方法が採用されるが、これに限定されるものではない。単独で用いる場合には、上述したフィルムの形態、製造方法に準じた方法が用いられる。

【0035】無機フィラーを添加させる場合は、本発明の電子材料からなるフィルム中に無機フィラーが分散した形態が採られる。コンデンサ中の無機フィラーの含有量は、本発明のフィルムの機械的特性、耐熱性、を著しく損なわない限りには特に限定されるものではないが、通常40体積%以下が好ましい。

【0036】無機フィラーとしては、本発明の電子材料よりも高い誘電率を有するフィラーが用いられ、具体的には金属酸化物、例えば、チタン酸バリウム、チタン酸亜鉛、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸鉛、チタン酸マグネシウム、酸化チタン、アンチモン酸バリウム、アンチモン酸ストロンチウム、アンチモン酸カルシウム、アンチモン酸マグネシウム、スズ酸バリウムなどが挙げられ、これらの複合化合物、固溶体、単なる混合物であってもよい。

【0037】コンデンサの製造方法としては、従来公知の方法が用いられ、上述したフィルムの製造方法に準じた方法によりフィルムを作成する。その際、塗布材は本発明の電子材料、及び、上記無機フィラーを混合分散した溶液が用いられる。

【0038】こうして得られたフィルム上に、真空蒸着、メッキ、スパッタリング、イオンプーティング、ラミネーションなど従来公知の方法によって、金属薄膜を形成して金属化フィルムを得る。この金属化フィルムを巻回、あるいは、積層し、さらにはこれに外部電極、外装を施してコンデンサとすることができる。

【0039】本発明の電子材料は、さらに必要に応じて通常の、UV硬化型樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物、

熱可塑性樹脂組成物などの樹脂、充填剤、染料、顔料、その他添加剤等を適量配合してもよい。

【0040】本発明の電子材料は優れた高誘電率、絶縁特性を示すことから、上述した基板、積層板、及びコンデンサ以外にも種々の電気分野、電子分野に用いられる電子材料、例えば電子写真用材料、圧電材料として有用である。

【0041】

【実施例】以下実施例によって本発明を詳細に説明するが、これらによって限定されるものではない。

【0042】（合成例1）重合体aの合成
滴下ロート、コンデンサー、窒素気流管を取り付けた300m14つ口フラスコを窒素雰囲気下にした状態で、メチルエチルケトン60gを加え、80℃に加温した後、（2-オキソ-1,3-ジオキサラン-4-イル）メチルメタクリレート70gとメチルエチルケトン10g、過酸化ベンゾイル2.1gからなる溶液を滴下ロートから4時間かけて滴下した。次にN,N-ジメチルホルムアミド60gを加えてさらに4時間反応させた後、反応液をメタノール800m1に投入し、得られた白色固体をさらにメタノールで洗浄することにより、目的の重合体aを得た。

【0043】得られた重合体aをN,N-ジメチルホルムアミド中（0.1g/dL）30℃で、ウペローデ粘度計にて決定したインヘレント粘度は、0.7dL/gであった。

【0044】（合成例2）重合体bの合成
滴下ロート、コンデンサー、窒素気流管を取り付けた300m14つ口フラスコを窒素雰囲気下にした状態で、N,N-ジメチルホルムアミド60gを加え、80℃に加温した後、（2-オキソ-1,3-ジオキサラン-4-イル）メチルメタクリレート70gとN,N-ジメチルホルムアミド10g、過酸化ベンゾイル0.7gから*

*なる溶液を滴下ロートから4時間かけて滴下した。次にN,N-ジメチルホルムアミド60gを加えてさらに4時間反応させた後、反応液をメタノール800m1に投入し、得られた白色固体をN,N-ジメチルホルムアミドに溶解させ、メタノールで再沈殿することにより、目的の重合体bを得た。

【0045】得られた重合体bをN,N-ジメチルホルムアミド中（0.1g/dL）30℃で、ウペローデ粘度計にて決定したインヘレント粘度は、1.1dL/gであった。

【0046】（実施例1）合成例1で得られた重合体a4g、N,N-ジメチルホルムアミド6gからなる溶液を、ITOを蒸着したガラス基板に塗布、乾燥し、該重合体aからなる10μmの薄膜状のフィルムを有する基板を得た。

【0047】（実施例2）合成例2で得られた重合体b3g、アセトニトリル3g、N,N-ジメチルホルムアミド4gからなる溶液を鏡面仕上げをしたアルミニウム基板に塗布、乾燥し、該重合体bからなる8μmの薄膜状のフィルムを有する基板を得た。

【0048】（比較例1）実施例1で用いた重合体の代わりにポリメチルメタクリレート（PMMA）（旭化成工業株式会社製）を用いた以外は、実施例1と同様にしてPMMAからなる10μmの薄膜状のフィルムを有する基板を得た。

【0049】（試験例1）

<誘電率の測定> 実施例1、2及び比較例1で得られたフィルムを誘電特性評価器（ヒューレット・パッカード社製LFインピーダンスアナライザ4192A）を用い、30℃、各周波数における誘電率を測定した。その結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

周波数	誘電率				
	1kHz	5kHz	10kHz	20kHz	50kHz
実施例1	7.10	6.56	6.42	6.26	6.46
実施例2	7.05	6.50	6.40	6.31	6.19
比較例1	3.20	-	3.16	-	2.93

【0051】<絶縁性の測定> 絶縁性評価のために体積抵抗を測定した。すなわち、実施例1、2及び比較例1で得られたフィルムを誘電特性評価器（ヒューレット・パッカード社製LFインピーダンスアナライザ4192A）を用い30℃における体積抵抗を測定した。この結果を表2に示す。

【0052】

【表2】

	体積抵抗 (Ω・m)
実施例1	7.2×10^{14}
実施例2	7.2×10^{14}
比較例1	7.0×10^{14}

【0053】（実施例3）実施例2で得られた溶液を離型紙に塗布乾燥して該重合体bからなる10μmのフィルムを得た。得られたフィルムを離型紙から剥離した後、これと銅箔（18μm厚、古河サーキットホイル株式

会社製)を両面に挟み、130℃でラミネーションすることにより、両面銅張シートを得た。

【0054】(比較例2)実施例3で用いた重合体の代わりにポリメチルメタクリレート(PMMA)(旭化成工業株式会社製)を用いた以外は、実施例3と同様にしてPMMAからなる両面銅張りシートを得た。

【0055】(試験例2)

＜誘電率の測定＞ 実施例3及び比較例2で得られた両面銅張りフィルムを誘電特性評価器(ヒューレット・パッカード社製LFインピーダンスアナライザ4192A)を用い23℃、1KHzにおける誘電率を測定した。その結果を表3に示す。

【0056】

【表3】

	誘電率
実施例3	6.84
比較例2	3.12

【0057】

【発明の効果】本発明により、成形性に優れ、絶縁特性に優れた高誘電率の電子材料、および該電子材料からなる高誘電率を有するフィルム、基板、積層板、コンデンサ用のフィルム等の電子部品を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 G 4/18

3 2 7

H 0 1 G 4/18

3 2 7 Z

// C 0 8 L 33:14

C 0 8 L 33:14

Fターム(参考) 4F071 AA33 AF39 AF40 AH12 BB02
4F100 AB01C AB01D AK25A AK25B
BA02 BA06 BA07 BA10A
BA10C BA10D GB41 JG05
JL02
4J100 AL08P AL16P BC60P CA01
CA04 DA09 DA55 DA57 JA44
5E082 BC40 FG34 PP01 PP08
5G305 AA01 AA06 AB01 AB09 BA18
CA07 DA22

PAT-NO: JP02003012725A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003012725 A
TITLE: ELECTRONIC MATERIAL AND FILM
COMPOSED OF THE SAME
MATERIAL
PUBN-DATE: January 15, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KUWANA, YASUHIRO	N/A
DEMURA, SATOSHI	N/A
TAKAHASHI, KATSUJI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DAINIPPON INK & CHEM INC	N/A

APPL-NO: JP2001198514
APPL-DATE: June 29, 2001

INT-CL (IPC): C08F020/28 , B32B015/08 ,
B32B027/30 , C08J005/18 ,
H01B003/44 , H01G004/18

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electronic material comprising an organic polymeric material having excellent moldability and capable of

exhibiting an excellent high permittivity, and to prepare a film or a sheet, and to provide a substrate and a laminate composed of the electronic material.

SOLUTION: The electronic material comprises a polymer of an acrylate or a methacrylate having 2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl group and has the excellent permittivity and insulating characteristics. The film comprises the electronic material and the laminate is prepared by laminating the two or more films comprising the electronic material. The substrate has metal foils on one or both surfaces of the film comprising the electronic material. A capacitor is obtained by assembling the electronic material.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO